



Title	ナイロン12の加工処理による微細組織の変化に関する研究
Author(s)	石川, 敏彦
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32948">https://hdl.handle.net/11094/32948</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	石 川 敏 彦
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 5 1 7 5 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 2 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	ナイロン12の加工処理による微細組織の変化に関する研究
	(主査) 教 授 笠 井 暢 民
論文審査委員	(副査) 教 授 松 田 治 和 教 授 園 田 昇 教 授 大 平 愛 信 教 授 阿 河 利 男 教 授 竹 本 喜 一 教 授 桜 井 洸 教 授 林 晃 一 郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ナイロン12に加工処理を施し、その微細組織の変化について主としてX線回折を用いて解明した結果をまとめたものである。

第1章では、 $\gamma$ 型ナイロン12シートを50℃から160℃の温度で、2.4倍から4.0倍の範囲で延伸し、まず力学的性質を把握した後、内部の微細組織すなわち結晶変態生成の有無や結晶化度、結晶配向度、結晶粒子の大きさの変化の様相を明らかにしている。

第2章では本来1つの物性値として表わされるべき繊維周期が、ナイロン12においては反射回数によって、あるいは延伸温度によって異なる値を与えることを見出し、その原因を検討し、説明を与えている。

第3章では、通常、圧延などの操作によって現われる微結晶の面配向が、ナイロン12においては単なる一軸延伸でも発現する条件範囲のあることを見出し、その原因についても明確にしている。

第4章では、160℃から融点直下の177℃までの温度で、2.4倍から6.0倍の範囲で延伸を施すと、 $\gamma$ 型に混じって最高20%程度の $\alpha$ 型結晶が生成することを見出し、さらにこの $\alpha$ 型結晶の生成が $\gamma \rightarrow \alpha$ 転移に基づくものであることを明らかにしている。

第5章では、フェノール・エタノール混合溶液から30℃以下でキャストすれば、100% $\alpha$ 型に結晶化したフィルムが得られることを見出した。また30℃を越え90℃までの範囲では $\alpha$ - $\gamma$ 混合結晶が得られ、その生成率はキャスト温度、キャスト圧力の条件に依存することを、さらに90℃以上から130℃までの範囲では $\gamma$ 型結晶のみ生成する事実を明らかにしている。

第6章では、 $\alpha$ 型ナイロン12を中心に $\alpha$ - $\gamma$ 両型混合試料も含めてその融解挙動について差動熱量計

を用いて検討した。 $\alpha$ 型結晶は $\gamma$ 型よりも約6～7℃低い融点をもつことを、さらに融解後は $\gamma$ 型へ再結晶化するため $\gamma$ 型の融解ピークをも示す二重融解現象を見出し、その機構を明らかにしている。

第7章では、 $\alpha$ 型結晶から $\gamma$ 型結晶への転移が、150℃以上の熱処理によって起こることを、またHClガスに予めさらして熱処理するとさらに低温でこの転移が起こることを見出している。

## 論文の審査結果の要旨

本論文はナイロン12に延伸、圧延などの変形を加えたり、溶媒に溶かした後キャストしたり、あるいは融解⇄固化を行わせるなどの変化を与え、生じた微細組織の変化を主としてX線回折によって明らかにしたものである。その結果次のような新しい知見を得ている。

- (1) 通常得られる $\gamma$ 型ナイロン12の繊維周期の値が反射回数によって異なり、また同一次数の反射からの値が延伸温度によって変化するという異常現象を見出し、これを繊維軸方向に並び繰返単位の数の少ない高分子結晶によるX線回折の特異性に基づくものとして説明した。
- (2) 一般には圧延など苛酷な条件下でしか発現しない面配向が、 $\gamma$ 型ナイロン12では条件により単なる一軸延伸で起ることを発見した。
- (3) ナイロン12に從來発見されていなかった $\alpha$ 型結晶の生成するのを初めて見出した。すなわち、通常の $\gamma$ 型試料は融点近傍で高倍率で延伸すると20%程度が $\alpha$ 型に転移した。溶液よりのキャストを試み、フェノール-エタノール混合溶媒より30℃以下でキャストして100% $\alpha$ 型ナイロン12を得ることに成功した。
- (4)  $\alpha$ 型結晶から $\gamma$ 型への転移については、他のナイロンと異なり、ヨウ素処理は効果がなく、熱処理も150℃以上で行ったときに限り転移が起ること、この際予めHClガスにさらすことにより転移温度をかなり下げ得ることを見出し、HClガスによる膨潤により $\gamma$ 型に近い歪んだ中間構造の形成によってこれを説明している。
- (5) 最後にナイロン12の結晶多形についてまとめ論じている。

以上の研究結果、高分子化学、高分子物性の基礎ならびに工業的応用の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。